

液态过渡金属 Pd 和 Pt 的结构与微观动力学行为*

陈魁英 李庆春

哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150006

陈 熙 琛

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1992 年 3 月 5 日收到

采用反映原子多体相互作用的镶嵌原子模型和有效偶势模型及分子动力学计算机模拟技术,研究了液态过渡金属 Pd 和 Pt 在熔点附近的结构与微观动力学行为。计算了 Pd 和 Pt 分别在 1818 和 2037K 时的双体分布函数、平均平方位移、自扩散系数和速度自相关函数,讨论了多体相互作用对上述各物理量的影响。结果表明,多体相互作用对液态 Pd 和 Pt 的局域结构影响较小,但对反映微观动力学行为的平均平方位移、自扩散系数和速度自相关函数的影响较大。

PACC: 6125M

一、引 言

几十年来,人们采用赝势方法在描述简单液态金属的结构和性能方面已经取得了很大进展^[1-6],并且由 Car 和 Parrinello^[7] 依据第一原理发展的液体理论已能精确地计算液态 Na 的扩散激活能。但是对于液态过渡金属,由于其狭窄的 d 带不能用平面波方法来描述,因此 Car 和 Parrinello 的方法对过渡金属不适用。近年来, Daw 和 Baskes^[8,9] 依据准原子概念^[10]和密度函数理论建立了反映原子多体相互作用的镶嵌原子方法(embedded atom method, 以下简称 EAM)。该方法已在表面^[11]、点缺陷^[12]和位错^[13]等领域得到了广泛应用。随后, Foiles^[14] 和 Mei^[15] 将 EAM 方法用于液态金属的研究中。结果发现,尽管 EAM 的模型参数是通过室温材料物性值获得的,但将其用于高温的液态金属,计算结果与实验符合得很好。

液态金属的微观动力学行为是人们所关心的重要问题之一。研究液态金属的微观动力学有助于我们认识和理解液态金属的输运行为(如液态金属原子的自扩散,动量传输等)。但是迄今为止,人们在这个领域的研究还远远不够,现有的液态金属自扩散系数的实验数据也只有十几种。^[16] 因此采用分子动力学计算机模拟方法研究液态金属的微观动力学行为将具有重要意义。本文在 EAM 理论框架下,采用分子动力学计算机模拟方法研

* 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金开放研究实验室资助的课题。

究了液态过渡金属 Pd 和 Pt 的结构与微观动力学行为。

二、EAM 基本原理

EAM 是一种半经验的理论。该理论认为^[9],由N个原子构成的体系,其总能量可以由镶嵌能和偶势能之和来表示

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中 ρ_i 表示第 i 个原子处的电子密度; $F_i(\rho_i)$ 表示将第 i 个原子镶嵌在体系所需的能量; $\varphi_{ij}(r_{ij})$ (以下简称为 $\varphi(r)$) 表示第 i 原子与第 j 原子之间相互作用偶势; r_{ij} 表示第 i 原子与第 j 原子之间的距离。本文采用 Johnson 的经验函数方法^[17],将电子密度 ρ_i 表示为局域电子密度贡献之和,即

$$\rho_i = \sum_j f_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

式中 $f_{ij}(r_{ij})$ (简写成 $f(r)$) 表示第 i 原子对 i 处电子密度的贡献。将 $f(r)$ 和 $\varphi(r)$ 取成 Born-Mayer 函数形式

$$f(r) = f_0 \exp(-\beta(r/r_0 - 1)), \quad r \leq r_0, \quad (3)$$

$$\varphi(r) = \varphi_0 \exp(-\gamma(r/r_0 - 1)), \quad r \leq r_0, \quad (4)$$

式中 r_0 表示截断距离; f_0, φ_0, β 和 γ 为常数; r_0 表示平衡状态下两个原子的最近邻距离。利用 Rose^[18] 关系可以求得镶嵌函数 $F(\rho)$ 为

$$F(\rho) = -E_0 \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left[\frac{\rho}{\rho_0} \right] \right] \left[\frac{\rho}{\rho_0} \right]^{\alpha/\beta} - \Phi_0 \left[\frac{\rho}{\rho_0} \right]^{\gamma/\beta}, \quad (5)$$

式中 E_0 为材料的内聚能; α 为常数; $\rho_0 = 12f_0$, $\Phi_0 = 6\varphi_0$ 。利用(2)–(5)式可以计算体系的总能量 E_{tot} 。为了研究多体相互作用的影响,还将考虑只有双体作用下的有效偶势。从表达式(1)得到只考虑双体作用下的有效偶势 $V_{\text{eff}}(r)$ 为^[17]

$$V_{\text{eff}}(r) = \varphi_0 \left[e^{-\gamma(kr/k_0 - 1)} - \frac{\gamma}{\beta} e^{-\beta(r/r_0 - 1)} \right]. \quad (6)$$

本文将采用(1)和(6)式作为计算的基本模型。

三、分子动力学模拟原理和半步长 leap-frog 算法

分子动力学模拟是通过数值积分体系的运动方程组,求出体系在相空间的相轨道 $\{r_N(t), p_N(t)\}$ 在此基础上研究体系的结构、热力学性能和动力学行为。式中 $r_N(t)$ 和 $p_N(t)$ 分别为体系的位置和动量坐标。

采用约束方法进行模拟^[19,20],用标定动能来标定温度。这时体系的运动方程组与牛顿运动方程组有所不同,其结果为

$$\dot{r} = P/m, \quad (7)$$

$$\dot{P} = f - \xi(r, P)P. \quad (8)$$

$$\mathbf{f} = -\nabla E_{\text{tot}}, \quad (9)$$

式中 $\mathbf{f}$ 为原子之间相互作用力; m 为原子质量. 利用(1)–(4)式可以求得作用在第 i 个原子的合力 $\mathbf{f}_i$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i &= -\nabla_i E_{\text{tot}} \\ &= -\sum_{j(\neq i)} [F'_i(P_i)f'_j(r_{ij}) + F'_j(\rho_j)f'_i(r_{ij}) + \varphi'_{ij}(r_{ij})], \end{aligned} \quad (10)$$

式中等号右端求和号中的第一项表示当第 i 原子运动时, i 处电子密度的变化对力的贡献; 第二项表示当第 j 原子运动时局域环境电子密度的变化对力的贡献; 第三项表示偶势能的改变对力的贡献. 类似地, 可以从(6)式中的 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 求得作用在第 i 原子上的力 $\mathbf{f}_i$. 在表达式(8)中, $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{P})$ 称为“摩擦系数”, 其意义在于用此参数来调节体系的温度使其保持为常数. $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{P})$ 定义为

$$\xi = \sum_i \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{f}_i / \sum_i |\mathbf{P}_i|^2. \quad (11)$$

采用半步长的 leap-frog 算法进行计算. 首先计算无约束时的速度

$$\dot{\mathbf{r}}'(t) = \dot{\mathbf{r}}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{f}(t)\delta t/m, \quad (12)$$

式中 δt 为计算步长. 再计算比例因子 $x = (T_0/T)^{1/2}$, T_0 为给定的温度, T 可从速度 $\dot{\mathbf{r}}'(t)$ 计算得出. 将(12)式代入 x 中得到 $x^{-1} = 1 + \frac{1}{2}\xi\delta t$. 整体半步长速度为

$$\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = (2x - 1)\dot{\mathbf{r}}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + x\mathbf{f}(t)\delta t/m. \quad (13)$$

本文用于描述液态结构的双体分布函数 (pair distribution function, 以下简称 PDF) 定义为

$$g(r) = \frac{L^3}{N} \left\langle \frac{\bar{n}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (14)$$

式中 L 为模拟时采用的单胞长; N 为单胞内所含原子数; r 为半径; Δr 为计算步长; $\bar{n}(r)$ 表示距一个给定原子在 $r \rightarrow r + \Delta r$ 范围内的平均原子数. 用于描述微观动力学行为的平均平方位移 $\bar{r}^2(t)$, 自扩散系数 D , 速度自相关函数 $\phi(t)$ 分别定义为

$$\bar{r}^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (15)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (16)$$

$$\phi(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \right\rangle / \phi(0), \quad (17)$$

式中 $\langle \cdot \rangle$ 表示时间平均. $\bar{r}^2(t)$ 随时间的变化表征液态金属原子的扩散行为. 当 $\bar{r}^2(t)$ 随时间的延长增大较快时, 表明在该温度下原子的扩散能力较强 (D 值较大), 反之较弱 (D 值较小). $\phi(t)$ 表征原子运动速度在不同时刻的关联行为. $\phi(t)$ 的绝对值随时间

增长仍保持较大值表明两个时刻的速度关联较强,反之较弱。此外,从 $\phi(t)$ 也可以考察原子的传输行为^[21,22]。因此(15)–(17)式可以描述液态金属原子的微观动力学行为。

选取 Pd 和 Pt 各 500 个原子进行模拟。采用立方周期性边界条件以消除边界效应,同时使原子总数为偶无限。原子之间的相互作用除在单胞内,还包括像原子。初始构型为理想的 fcc 结构;初始速度满足 Maxwell-Boltzmann 分布,原子具有速度为 v_i 的概率密度为

$$\rho(v_i) = (m_i/2\pi KT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} m_i v_i^2 / K_B T\right), \quad (18)$$

式中 K_B 为 Boltzmann 常数。首先对体系进行 10^4 次运行以使体系消除 fcc 结构特性,并使其处于该温度下的平衡状态。然后再运行 5×10^3 次,以计算(14)–(17)式各物理量。计算程序用 FORTRAN-77 语言编制,计算工作是在哈尔滨工业大学计算中心 Siemens 7.570C 机上进行的。

四、计算结果与分析

计算采用(1)和(6)式的模型参数、体系的状态参数及模拟的技术参数已列于表 1 和表 2 中。图 1 表示应用(1), (6) 和 (14) 式计算得到的液态 Pd 和 Pt 分别在 1818 和 2037K 的 PDF $g(r)$ 。表 3 列出 $g(r)$ 的特征值。从图 1 和表 3 可以看出,采用多体相互作用(1)式计算的 $g(r)$ 与采用(6)式的计算结果几乎一致。这个结果表明,液态 Pd 和 Pt 的局域结构对多体相互作用不很敏感。

表 1 分子动力学模拟采用(1)和(6)式的模型参数^[23]

元素	f_0	$\varphi_0(\text{eV})$	α	β	r	$E_0(\text{eV})$
Pd	0.27	0.65	6.42	5.91	8.23	3.91
Pt	0.38	0.95	6.44	6.69	8.57	5.77

表 2 状态参数和模拟技术参数

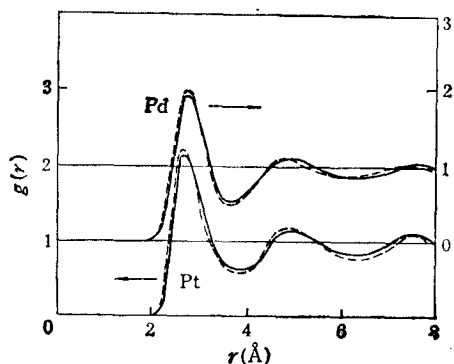
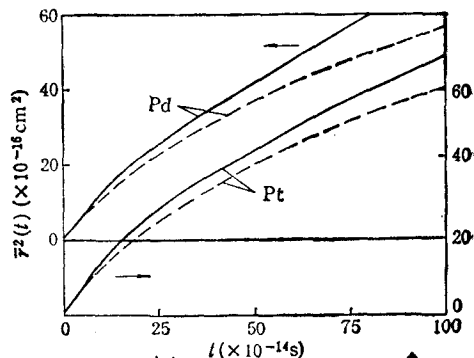
元素	$T(\text{K})$	$L(\text{\AA})$	$n(\text{\AA})^{-3}[\text{15}]$	N	$\delta t(\text{s})$	$r_c(\text{\AA})$
Pd	1818	20.457	0.0584	500	1.6×10^{-15}	5.366
Pt	2037	20.528	0.0578	500	1.6×10^{-15}	5.413

图 2 表示由(1),(6)和(15)式计算的液态 Pd 和 Pt 的平均平方位移 $\bar{r}^2(t)$ 。从图 2 可以看出,随着时间的推移, $\bar{r}^2(t)$ 在增大。并且采用(1)式计算的 $\bar{r}^2(t)$ 要比采用(6)式计算的结果大。这说明,多体相互作用并不抑制原子的扩散运动。从图 2 还可以看出,在时间 $t > 12.10^{-14}\text{s}$ 后,原子表现出扩散行为。并且由(1)式计算的原子自扩散系数 D 比由(6)式计算的大。表 3 列出相应的计算结果。表 3 中的括号项表示由(6)式计算的结果。其中自扩散系数 D 的计算值与 Mei^[23] 的计算结果基本一致。

图 3 表示液态 Pd 和 Pt 的归一化速度自相关函数 $\phi(t)$ 。从图 3 可以考察液态金

表 3 液态 Pd 和 Pt 的 PDF 特征值和自扩散系数

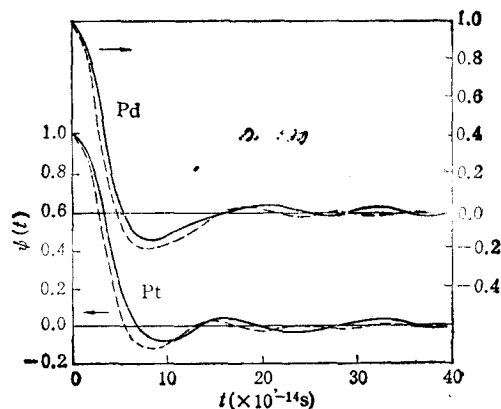
元素	$r_{\max}(\text{\AA})$	$h_{\max}$	$r_{\min}(\text{\AA})$	$h_{\min}$	$D(\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s})$
Pd	2.66(2.63)	1.910(1.991)	3.71(3.69)	0.53(0.52)	4.21(3.38)
Pt	2.67(2.65)	2.180(2.193)	3.73(3.68)	0.62(0.61)	2.98(2.67)

图 1 液态 Pd 和 Pt 分别在 1818 和 2037K 时的 PDF $g(r)$ 实线为(1)式结果; 虚线为(6)式结果图 2 液态 Pd 和 Pt 的平均平方位移 $\overline{r^2(t)}$ 图注同图 1

属的动量传输行为。 $\phi(t)$ 在短时间内急剧下降至零说明一个给定原子将其动量迅速地传给它周围的第一近邻、第二近邻等配位层的原子。其后,又有一部份动量通过原子之间的碰撞传输给这个原子,这体现在 $\phi(t)$ 又很快达到了其最小值。 $\phi(t)$ 在长时间范围内的摆动是由液态金属的内聚力引起的。图 3 还表明,多体相互作用在短时间范围内降低了动量传输的速度,同时也使动量传输量有所减少。

五、结 论

- (1) 液态金属 Pd 和 Pt 在熔点附近的局域结构对原子的多体相互作用不敏感。
- (2) 多体相互作用使液态金属 Pd 和 Pt 的平均平方位移、自扩散系数有所增加。

图 3 液态 Pd 和 Pt 原子的归一化速度自相关函数 $\phi(t)$ 图注同图 1

(3) 多体相互作用在短时间内降低了原子动量传输的速度, 并同时使动量传输有所减少。

- [1] N. W. Ashcroft, *Phys. Lett.*, **23**(1966), 48.
- [2] N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, *Phys. Rev.*, **155**(1967), 682.
- [3] M. L. Cohen, V. Heine, *Solid State Phys.*, **24**(1970), 38.
- [4] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the theory of metals* (Benjamin, New York, 1966).
- [5] V. Heine, D. Weir, *Solid State Phys.*, **24**(1970), 250.
- [6] M. Shimoji, *Liquid Metals* (Academic Press, New York, 1977).
- [7] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 247.
- [8] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1285.
- [9] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 6443.
- [10] M. J. Stott, E. Zaremba, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 1564.
- [11] N. Ting, Y. Qing, Y. E. Yiyang, *Surf. Sci.*, **206**(1988), L857.
- [12] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, *Phys. Rev.*, **B33**(1985), 7683.
- [13] S. M. Foiles, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7685.
- [14] S. M. Foiles, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 3409.
- [15] J. Mei, J. W. Davenport, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 9682.
- [16] L. Iida, R. I. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals* (Clarendon, Oxford, 1988), pp. 200, 28.
- [17] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3924.
- [18] J. H. Rose, J. R. Smith and F. Guinera, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 2963.
- [19] F. F. Abraham, *Adv. Phys.*, **35**(1986), 1.
- [20] M. P. Allen, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Press Publications, 1987).
- [21] U. Balucani, R. Valleri, *Phys. Lett. A*, **84**(1981), 133.
- [22] U. Balucani, R. Valleri, C. S. Murthy, T. Gaskell, M. S. Woolfson, *J. Phys. C: Solid Phys.*, **16**(1983), 5605.
- [23] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 12554.

STRUCTURES AND MICRODYNAMIC BEHAVIOR OF LIQUID TRANSITION METAL Pd AND Pt

CHEN KUI-YING LI QING-CHUN

Harbin Institute of Technology, Harbin 150006

CHEN XI-CHEN

Institute of Physics Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 5 March 1992)

ABSTRACT

On the basis of the embedded atom model reflecting many body interactions among atoms and the effective pair potential, structures and microdynamic behavior of liquid transition metal Pd and Pt have been investigated by means of molecular dynamics simulation with computer. Pair distribution function, mean square displacement, self-diffusion coefficients and normalization velocity self-correlation function have been calculated, and the influence of many body interactions on these physical quantities have been discussed. Results show that the influence of many body interactions on the pair distribution function is small, but this influence on mean square displacement, self-diffusive coefficients and normalization velocity self-correlation function is considerable.

PACC: 6125M